

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 :	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/03411
C04B 35/56, 35/00		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 1994 (17.02.94)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP93/02043	(74) Anwälte: VON FÜNER, Alexander usw. ; Mariahilfplatz 2 & 3, D-81541 München (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 30. Juli 1993 (30.07.93)	(81) Bestimmungstaaten: BY, CZ, JP, KR, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(30) Prioritätsdaten: 2417/92 31. Juli 1992 (31.07.92) CH	Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder ( <i>für alle Bestimmungstaaten außer US</i> ): LONZA A.G. [CH/CH]; CH-3945 Gampel (CH)	
(72) Erfinder: und (75) Erfinder/Anmelder ( <i>nur für US</i> ): KERBER, Albert [DE/DE]; Quellenweg 11a, D-79733 Görwihl (DE). KARA, Mehmet [TR/DE]; Dr. Konrad-Adenauer-Ring 4b, D-79787 Lauchringen (DE). ECKERT, Karl-Ludwig [DE/CH]; Plattenweg 32, CH-8200 Schaffhausen (CH). KÄSER, Peter [CH/CH]; Feldstraße 45, CH-8200 Schaffhausen (CH).	

(54) Title: REFRACtORY MOULDED ARTICLES MADE OF SILICON CARBIDE WITH MULLITE BONDING, A METHOD OF PRODUCING SUCH ARTICLES, A MOULDING COMPOUND FOR USE AS AN INTERMEDIATE IN THE METHOD, AND THE USE OF SUCH ARTICLES AS KILN FURNITURE

(54) Bezeichnung: FEUERFESTE FORMKÖRPER AUS SILICIUMCARBID MIT MULLITBINDUNG, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG, PRESSMASSE ALS ZWISCHENPRODUKT, SOWIE VERWENDUNG ALS BRENNHILFSMITTEL

(57) Abstract

Described are refractory moulded articles made from silicon carbide with a binder phase consisting principally of crystalline mullite. The articles have a high resistance to fracture at temperatures up to 1400 °C and very high resistance to thermal shock, and are suitable for use in particular as kiln furniture. The articles are produced from mixtures of silicon carbide and clay or amorphous silicic acid mixed with very finely divided reactive alumina.

(57) Zusammenfassung

Es werden feuerfeste Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit einer überwiegend aus kristallinem Mullit bestehenden Bindepaste beschrieben. Die Formkörper weisen hohe Bruchfestigkeiten bei Temperaturen bis 1400 °C und sehr hohe Temperaturwechselbeständigkeiten auf und eignen sich insbesondere als Brennhilfsmittel. Die Formkörper werden aus Siliciumcarbidgemischten und Ton oder amorpher Kieselsäure im Gemisch mit feinstteiliger reaktiver Tonerde hergestellt.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäß dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
AU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabun	NE	Niger
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Gulnac	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IU	Uganda	PL	Polen
BR	Brasilien	IE	Irland	PT	Portugal
BY	Belarus	IT	Italien	RO	Rumänien
CA	Kanada	JP	Japan	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SD	Sudan
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SE	Schweiz
CH	Schweiz	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CI	Östir d'Ivoire	LJ	Liechtenstein	SK	Slowakische Republik
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CR	China	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechoslowakei	LV	Lettland	TG	Togo
CY	Tschechische Republik	MC	Monaco	UA	Ukraine
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	ML	Mali	UZ	Usbekistan
ES	Spanien	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Feuerfeste Formkörper aus Siliciumcarbid mit Mullitbindung, Verfahren zu ihrer Herstellung, Pressmasse als Zwischenprodukt, sowie Verwendung als Brennhilfsmittel

Die vorliegende Erfindung betrifft neue feuerfeste Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit Mullitbindung und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Sie betrifft weiterhin eine Pressmasse auf Siliciumcarbidbasis als Zwischenprodukt im Herstellungsverfahren der Formkörper, sowie die Verwendung der Formkörper als Brennhilfsmittel.

Feuerfeste Formkörper auf Siliciumcarbidbasis sind seit langem bekannt und wegen ihrer hohen Festigkeit, Temperaturbeständigkeit und Wärmeleitfähigkeit unter anderem für Brennhilfsmittel im Gebrauch.

Die in der Praxis erreichbaren Eigenschaften, insbesondere die Biegefestigkeit bei hohen Temperaturen und die Temperaturwechselbeständigkeit, welche die mechanische Belastbarkeit und die Lebensdauer der Brennhilfsmittel bestimmen, hängen dabei sehr stark von den verwendeten Bindemitteln ab. Diese sollen einerseits bei der Herstellung der Brennhilfsmittel oder sonstigen Formkörper keine allzu hohen Temperaturen erfordern, andererseits aber bei der Anwendungstemperatur noch keinen Festigkeitsabfall bewirken. Ihr thermischer Ausdehnungskoeffizient soll sich von dem des Siliciumcarbids möglichst wenig unterscheiden, damit keine grösseren Spannungen beim Erwärmen und Abkühlen auftreten. Solche thermischen Spannungen führen sonst nach einer gewissen Anzahl von Temperaturzyklen oder beim Überschreiten einer kritischen Aufheiz- oder Abkühlungsgeschwindigkeit zur Zerstörung der Formteile.

Es ist ebenfalls schon seit einiger Zeit bekannt, dass Mullit ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ) einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, der dem des Siliciumcarbids sehr nahe kommt, und sich wegen seines hohen Schmelzpunktes ( $>1800^\circ\text{C}$ ) für die Her-

stellung feuerfester Materialien eignet. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, diese Eigenschaften des Mullits mit denen das Siliciumcarbids zu kombinieren und feuerfeste Formkörper aus Siliciumcarbid mit Mullitbindung herzustellen. Die an sich naheliegende Lösung, ein Gemisch von Siliciumcarbid und Mullit zu brennen, ist nicht praktikabel, weil hierfür so hohe Brenntemperaturen erforderlich wären, dass sich das Siliciumcarbid merklich zersetzt beziehungsweise oxidiert. Stattdessen wurde zu diesem Zweck Siliciumcarbid mit einem Gemisch von Ton oder Kieselsäure und Tonerde in einem der stöchiometrischen Zusammensetzung von Mullit entsprechenden Verhältnis geformt und gebrannt, um hierbei Mullit zu bilden. Die so erhaltenen Materialien sind unter der Bezeichnung "mullitgebundenes Siliciumcarbid" im Handel. Ihre Eigenschaften, insbesondere die Biegefestigkeit bei hohen Temperaturen, sind jedoch weit schlechter, als man aufgrund der bekannten Eigenschaften von Siliciumcarbid und Mullit erwarten würde. Auch die Temperaturwechselbeständigkeit erreicht nicht die erwarteten Werte, so dass sich das Material nur bedingt für den Einsatz in Schnellbrandöfen eignet. Beispielsweise werden in Ber. Dtsch. Keram. Ges. 69 (1992) S. 111 - 117 derartige Brennhilfsmittel erwähnt, die bei Raumtemperatur Biegefestigkeiten von ca. 20 N/mm<sup>2</sup>, bei 1300°C dagegen nur noch 7 - 8 N/mm<sup>2</sup> aufweisen.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Materialien ist darin zu sehen, dass zur Herstellung von komplizierten Formen (z. B. Teillerkapseln) relativ grosse Mengen von Bindemittel erforderlich sind, um eine Formgebung durch Pressen zu ermöglichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher, feuerfeste Formkörper aus Siliciumcarbid mit Mullitbindung bereitzustellen, die auch bei hohen Temperaturen gute Festigkeiten aufweisen und eine so grosse Temperaturwechselbeständigkeit besitzen, dass sie auch für den Einsatz in Schnellbrandöfen geeignet sind und eine grosse Anzahl von Temperaturzyklen

überstehen. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Herstellungsverfahren für diese Formkörper aufzuzeigen, das keine besondere Vorrichtungen oder Verfahrensbedingungen erfordert und mit den in der Feuerfestindustrie vorhandenen Mitteln durchführbar ist. Ebenfalls eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, eine haltbare und leicht form- und verarbeitbare Siliciumcarbid-Binder-Mischung zur Durchführung des Verfahrens bereitzustellen, mit der sich auch komplizierte Formen mit geringen Bindergehalten fertigen lassen. Erfindungsgemäß werden diese Aufgaben durch die Formkörper nach Patentanspruch 1, das Herstellungsverfahren nach Anspruch 8 und die Pressmasse nach Anspruch 13 gelöst.

Es wurde gefunden, dass die bisher bekannten feuerfesten Materialien auf Siliciumcarbidbasis mit "Mullitbindung" in Wirklichkeit eine Bindefase enthalten, die zwar ungefähr die chemische Zusammensetzung von Mullit ( $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ ) aufweist, tatsächlich jedoch nur wenig oder gar keinen Mullit enthält. Die angebliche Mullitbindung besteht vielmehr im wesentlichen aus einer glasartigen Masse, die bei hohen Temperaturen (ca. 1300 - 1400°C) allmählich erweicht und so einen Festigkeitsabfall hervorruft. Auch der thermische Ausdehnungskoeffizient entspricht nicht dem des Mullits, was die mangelhafte Temperaturwechselbeständigkeit hervorruft.

Es wurde weiterhin gefunden, dass eine wirkliche Mullitbindung, also eine Bindung, die nicht nur die chemische Zusammensetzung des Mullits aufweist, sondern auch röntgenographisch nachweisbar in der Hauptsache aus kristallinem Mullit besteht, durch Einsatz eines geeigneten Ausgangsmaterials erreicht werden kann. Erfindungsgemäß wird als Aluminiumoxid-Komponente für die Mullitbildung eine feinstteilige reaktive Tonerde oder ein Vorläufer einer solchen Tonerde eingesetzt. Feinstteilige reaktive Tonerde ist beispielsweise von der Firma Martinswerk GmbH, Bergheim/Erft unter der Typenbezeichnung Martoxid<sup>R</sup> CS-400/M im Handel. Sie weist eine Teilchengröße (d<sub>50</sub>-Wert) von beispielsweise  $\leq 0,7 \mu\text{m}$  auf, ist

weitgehend agglomeratfrei und besteht im wesentlichen aus  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Als Vorläufer einer feinstteiligen reaktiven Tonerde können grundsätzlich alle Aluminiumoxide oder -hydroxide eingesetzt werden, die unter den Verfahrensbedingungen bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper in eine solche Tonerde übergehen. Als  $\text{SiO}_2$ -Komponente für die Bildung der Mullitverbindung wird vorzugsweise Ton eingesetzt, es ist jedoch auch möglich, reines  $\text{SiO}_2$ , beispielsweise in Form amorpher Kieselsäure, zu verwenden.

Die erfindungsgemäßen Formkörper enthalten neben dem Siliciumcarbid-Grundmaterial und geringen Mengen an Cristobalit in der Hauptsache, also zu mehr als 50 Gew.-%, röntgenographisch nachweisbaren Mullit. Der Mullitanteil innerhalb der Bindephase beträgt vorzugsweise wenigstens 70 Gew.-%. Der Mullit liegt in Form rundlicher Partikel und/oder prismatischer Kristalle vor. Anscheinend bilden sich die rundlichen Partikel direkt durch eine Festkörperreaktion, während bei der Entstehung der prismatischen Kristalle eine Flüssigphase beteiligt ist.

Die erfindungsgemäßen Formkörper weisen bei Raumtemperatur Biegebruchfestigkeiten von wenigstens  $20 \text{ N/mm}^2$ , vorzugsweise wenigstens  $25 \text{ N/mm}^2$  auf, typische Werte liegen um  $30 \text{ N/mm}^2$ . Bei  $1400^\circ\text{C}$  beträgt die Biegebruchfestigkeit noch wenigstens  $15 \text{ N/mm}^2$ , vorzugsweise wenigstens  $20 \text{ N/mm}^2$ , typische Werte liegen über  $25 \text{ N/mm}^2$ .

Der Siliciumcarbidgehalt der erfindungsgemäßen Formkörper liegt vorzugsweise bei 80 Gew.% und höher, besonders bevorzugt bei 90 Gew.% und höher.

Erfindungsgemäß werden die feuerfesten Formkörper durch intensives Mischen einer Siliciumcarbid-Kornmischung mit Ton oder Kieselsäure und der reaktiven feinstteiligen Tonerde beziehungsweise deren Vorläufer, sowie gegebenenfalls einem temporären Binder, Formgeben durch Pressen und anschliessen-

des Brennen hergestellt.

Als Siliciumcarbid-Kornmischung wird vorteilhaft ein in der Feuerfesttechnik übliches Gemisch von zwei oder mehreren Kornfraktionen verschiedener Korngrößen, also beispielsweise Grob-, Mittel- und Feinkorn eingesetzt. Die optimale Zusammensetzung hängt hierbei von der Art und Grösse des herzustellenden Formkörpers ab und ist dem Fachmann bekannt beziehungsweise kann durch Versuche ermittelt werden.

Als Ton wird vorteilhaft ein eisenarmer (weissbrennender) Ton auf Kaolinitbasis eingesetzt, beispielsweise der Ton FT-A der Firma Fuchs-Ton.

Es ist auch möglich, als SiO<sub>2</sub>-haltige Komponente anstelle von Ton reines SiO<sub>2</sub> in Form von amorpher Kieselsäure zu verwenden. Dies bringt jedoch keine weiteren Vorteile, man muss vielmehr darauf achten, dass sich die amorphe Kieselsäure beim Brennvorgang nicht in Cristobalit umwandelt, welcher die Mullitbildung behindert und die Eigenschaften der feuerfesten Formkörper verschlechtert.

Als reaktive feinstteilige Tonerde beziehungsweise deren Vorfänger wird vorzugsweise ein weitgehend agglomeratfreies α-Aluminiumoxid mit einer Teilchengrösse (bestimmt d<sub>50</sub>-Wert der Massenverteilungskurve, gemessen mit einem Laserbeugungs-Teilchenanalysator wie z. B. Microtrac<sup>R</sup> SPA) von weniger als 5. µm eingesetzt, besonders bevorzugt sind Teilchengrössen ≤ 1. µm.

Die SiO<sub>2</sub>-haltige Komponente, also der Ton oder die amorphe Kieselsäure, und die reaktive feinstteilige Tonerde werden zweckmässig in einem solchen Mengenverhältnis eingesetzt, dass sich insgesamt, also unter Berücksichtigung des im Ton enthaltenen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ein molares Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub> von 1,2 bis 1,8 ergibt. Vorzugsweise ist das molare Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub> ≈ 1,5, entspricht also der Stöchiometrie von Mullit.

Die Siliciumcarbid-Kornmischung wird auf an sich bekannte Weise mit der vorzugsweise vorgemischten Mullitvorläufer-Mischung gründlich gemischt, wobei vorteilhaft ein zusätzlicher temporärer Binder zugesetzt wird. Als temporäre Binder eignen sich die üblicherweise in der Keramik eingesetzten makromolekularen Stoffe, beispielsweise Polyvinylalkohol. Die so erhaltene Pressmasse, die ebenfalls Gegenstand der Erfindung ist, wird dann auf übliche Weise geformt und der nach Formgebung vorhandene Grünkörper gebrannt. Ein zusätzlicher Vorteil der erfindungsgemässen Pressmassen ist darin zu sehen, dass bereits bei relativ niedrigen Drücken von 50 - 100 MPa Grünkörper von zufriedenstellender Dichte und Festigkeit erhalten werden können. Die Brenntemperatur beträgt zweckmässig 1350 bis 1500°C, vorzugsweise 1400 bis 1450°C. Bei diesem Brennvorgang zerstört und verflüchtigt sich der temporäre Binder und die Mullitvorläufer-Mischung reagiert unter Bildung von kristallinem Mullit.

#### Beschreibung der Abbildungen

Abbildung 1 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahme einer Bruchfläche der erfindungsgemässen Formkörper nach Beispiel 2. (Vergrösserung ca. 50 x). Es ist deutlich zu erkennen, dass der Bruch überwiegend glatt durch die Bindefase und das SiC-Korn hindurch läuft. Dies bedeutet, dass die Mullitbindung eine hohe Festigkeit aufweist.

Abbildung 2 zeigt in gleicher Vergrösserung eine Bruchfläche eines handelsüblichen Materials mit 94 Gew.% SiC und silikatischer Bindung. Die schlechtere Qualität der Bindung ist bereits an der sehr unebenen Bruchfläche zu erkennen. Der Bruch verläuft überwiegend um die SiC-Körner herum, das heisst die SiC-Körner bleiben intakt und die Bindung bricht teils in sich, teils löst sie sich von der Kornoberfläche ab. Nur an wenigen Stellen ist die Bindung so fest, dass der Bruch durch ein SiC-Korn hindurchgeht.

Abbildung 3 zeigt ein Röntgenbeugungsdiagramm einer Probe aus einem erfindungsgemäsen Formkörper. Die Beugungslinien von kristallinem Mullit sind deutlich zu erkennen, während keine Linien der reaktiven Tonerde ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) aus dem Ausgangsmaterial vorhanden sind.

Die nachfolgenden Beispiele verdeutlichen die Herstellung der erfindungsgemäsen Formkörper und Pressmassen, ohne den Gegenstand der Erfindung auf die angegebenen Ausführungsformen zu beschränken.

#### Beispiel 1

##### Herstellung einer Pressmasse für Platten.

Es wurde ein Gemisch nach folgender Rezeptur hergestellt:

Siliciumcarbid	1	-	3	mm	143 kg	} (92 Gew. %)
Siliciumcarbid	0,5	-	1	mm	61 kg	
Siliciumcarbid	0,2	-	0,5	mm	70 kg	
Siliciumcarbid	0	-	0,2	mm	53 kg	
Siliciumcarbid	0	-	0,06	mm	41 kg	
Mullitvorläufer					32 kg	( 8 Gew. %)
Binderlösung					14 kg	

Die Mullitvorläufer-Mischung bestand aus 43 Gew.% Ton FT-A (ca. 66%  $\text{SiO}_2$ , 28%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) der Firma Fuchs-Ton und 57 Gew.% Tonerde CS-400/M der Firma Martinswerk GmbH.

Als Binderlösung wurde eine 10%ige wässrige Lösung von Polyvinylalkohol 22000 der Firma Fluka eingesetzt.

Die beiden groben Siliciumcarbid-Fraktionen wurden in einem Eirich-Mischer vorgelegt und mit der Binderlösung benetzt. Anschliessend wurden die restlichen Siliciumcarbid-Fraktionen

und die Mullitvorläufer-Mischung untergemischt und die ganze Masse gründlich homogenisiert (ca. 5 min). Die so erhaltene Masse war pressfertig.

### Beispiel 2

Herstellung feuerfester Platten.

Aus der Pressmasse von Beispiel 1 wurden bei 50 MPa Pressdruck Platten von 16 mm Stärke gepresst. Diese wiesen eine Gründichte von 2,50 g/cm<sup>3</sup> auf.

Die Platten wurden in einem gasbefeuerten Kammerofen 5 h bei 1420°C gebrannt.

Anschliessend wurden aus den Platten Stäbe der Dimension 148 x 25 x 16 mm, gesägt und deren Biegebruchfestigkeit (3-Punkt-Biegeversuch) bestimmt.

Die Biegebruchfestigkeit betrug bei Raumtemperatur im Mittel 32,6 N/mm<sup>2</sup>, bei 1400°C im Mittel 28,0 N/mm<sup>2</sup>.

### Beispiele 3 - 4

Es wurde verfahren wie im Beispiel 2 beschrieben, jedoch wurde ein Pressdruck von 75 MPa beziehungsweise 100 MPa angewandt. Die erhaltenen Gründichten waren 2,55 g/cm<sup>3</sup> beziehungsweise 2,60 g/cm<sup>3</sup>, die Biegebruchfestigkeiten bei Raumtemperatur 32,7 N/mm<sup>2</sup> beziehungsweise 35,4 N/mm<sup>2</sup>.

### Beispiel 5

Aus der Pressmasse von Beispiel 1 wurden Brennkapseln von 275 mm Durchmesser gepresst und einem zyklischen Temperaturwechselversuch mit 1400°C Maximaltemperatur unterzogen. Nach 300

Zyklen waren die Kapseln immer noch intakt, während Brennkapseln nach dem Stand der Technik spätestens nach 120 Zyklen durch Deformation oder Rissbildung unbrauchbar wurden.

#### Beispiel 6

Herstellung einer Pressmasse für Brennkapseln.

Es wurde analog zu Beispiel 1 eine Masse aus 88 Gew.% Siliciumcarbid (Kornmischung 0 - 2 mm) und 12 Gew.% Mullitvorläufer-Mischung hergestellt.

Analog zu Beispiel 2 wurden daraus Prüfkörper für die Bestimmung der Biegebruchfestigkeit hergestellt.

Die Gründichte nach Pressung bei 50 MPa betrug 2,5 g/cm<sup>3</sup>, die Biegebruchfestigkeit bei Raumtemperatur 35,9 N/mm<sup>2</sup> und bei 1400°C 31,6 N/mm<sup>2</sup>.

Patentansprüche

1. Feuerfester Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit silikatischer Bindung, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindung zu mehr als 50 Gew.% aus kristallinem Mullit besteht.
2. Feuerfeste Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Bindung zu wenigstens 70 Gew.% aus kristallinem Mullit besteht.
3. Feuerfeste Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur wenigstens  $20 \text{ N/mm}^2$  und bei  $1400^\circ\text{C}$  wenigstens  $15 \text{ N/mm}^2$  beträgt.
4. Feuerfeste Formkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Biegefestigkeit bei Raumtemperatur wenigstens  $25 \text{ N/mm}^2$  und bei  $1400^\circ\text{C}$  wenigstens  $20 \text{ N/mm}^2$  beträgt.
5. Feuerfeste Formkörper nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Siliciumcaridgehalt wenigstens 80 Gew.% beträgt.
6. Feuerfeste Formkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Siliciumcaridgehalt wenigstens 90 Gew.% beträgt.
7. Verwendung der feuerfesten Formkörper nach Ansprüchen 1 bis 6 als Brennhilfsmittel bei Temperaturen bis  $1700^\circ\text{C}$ .
8. Verfahren zur Herstellung feuerfester Formkörper auf Siliciumcarbidbasis mit silikatischer Bindung durch Mischen von Siliciumcarbidkörnungen mit einem  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -

haltigen Bindergemisch, sowie gegebenenfalls einem temporären Binder, Pressen zu einem Grünkörper und Brennen des Grünkörpers, dadurch gekennzeichnet, dass als SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltiges Bindergemisch ein Gemisch aus Ton oder amorpher Kieselsäure und einer feinstteiligen reaktiven Tonerde im molaren Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> von 1,2 bis 1,8 eingesetzt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltiges Bindergemisch ein Gemisch aus Ton und einer feinstteiligen reaktiven Tonerde mit einer Teilchengröße im d<sub>50</sub>-Wert von ≤ 1 µm eingesetzt wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass als temporärer Binder Polyvinylalkohol eingesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünkörper bei 1350 bis 1500°C gebrannt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Grünkörper bei 1400 bis 1450°C gebrannt wird.
13. Pressmasse zur Herstellung feuerfester Formkörper auf Siliciumcarbidbasis, bestehend aus Siliciumcarbid-Korngemisch, einem Mullitvorläufer in Form eines Gemisches aus Ton oder amorpher Kieselsäure und feinstteiliger reaktiver Tonerde oder einem Vorläufer feinstteiliger reaktiver Tonerde in molaren Verhältnis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : SiO<sub>2</sub> von 1,2 bis 1,8 sowie gegebenenfalls einem temporären Binder.
14. Pressmasse nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Mullitvorläufer ein Gemisch von Ton und feinstteiliger reaktiver Tonerde mit einer Teilchengröße im

d<sub>50</sub>-Wert von ≤1 µm enthält.

15. Verwendung der Pressmasse nach Ansprüchen 13 und 14 zur Herstellung von Brennhilfsmitteln.

WO 94/03410

PCT/EP93/02043

1/2



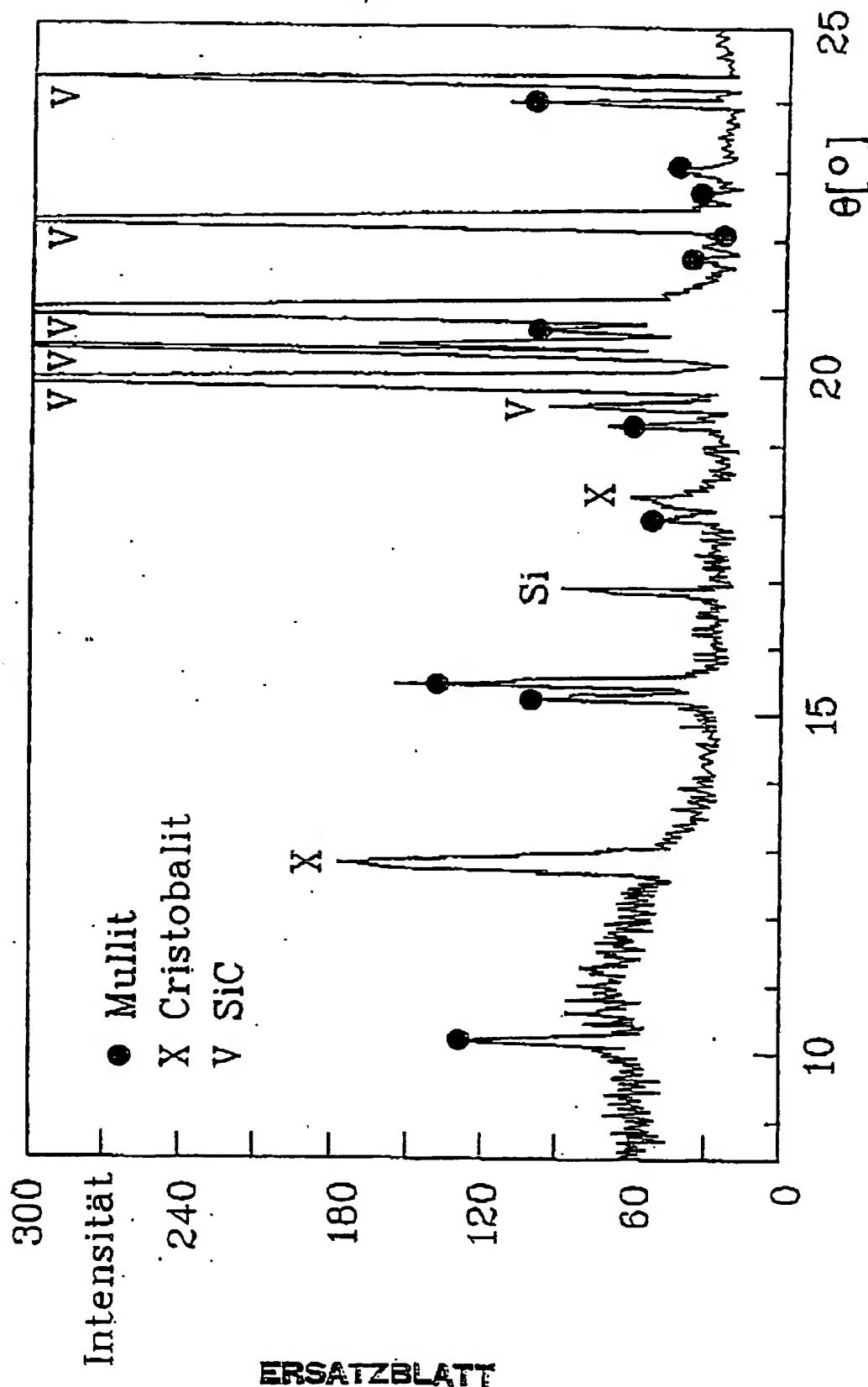
ERSATZBLATT

Abbildung 3

WO 94/03410

PCT/EP93/02043

2/2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/EP 93/02043

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl. 5 C04B35/56; C04B35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. 5 C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category <sup>a</sup>	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,1 471 216 (HARBISON-WALKER REFRACTORIES COMPANY) 28 November 1968 see page 4, paragraph 1; claims 1,3,7,9,13,17; table VII	1-3,8, 11,13
X	DD,A,299 465 (INSTITUT DER FEUERFEST-INDUSTRIE, MEISSEN) 23 April 1992 see abstract; claim 1; example 1	8,13,15
X	DD,A,294 701 (ENERGIEWERKE SCHWARZE PUMPE AG) 10 October 1991 see claim 1	8,13
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- "A" documents defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "I" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" documents published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" documents member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 October 1993 (07.10.93)

Date of mailing of the international search report

20 October 1993 (20.10.93)

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/EP 93/02043

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, P	DD,A,301 604 (METALLURGIEOFENBAU GMBH MEISSEN) 15 April 1993 see abstract; claim 1 see page 2 -----	1-3,5,7, 8,11-13, 15

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9302043  
SA 77748

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.  
The members are as captured in the European Patent Office EDP file on  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 07/10/93

Patent document cited in search report	Publication date	Parent family member(s)	Publication date
DE-A-1471216	28-11-68	None	
DD-A-299465		None	
DD-A-294701		None	
DD-A-301604		None	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 93/02043

I. KLASSEFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassefikationsymbolen sind alle anzugeben)<sup>10</sup>

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassefikation mit der IPC  
**Int.Kl. 5 C04B35/56; C04B35/00**

## II. RECHERCHIERTE SACHGEBOETE

Recherchierte Mindestprästoff<sup>11</sup>

Internationaler Klassefikationscode	Mindestprästoff-Symbol
<b>Int.Kl. 5</b>	<b>C04B</b>

Recherchierte nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen<sup>12</sup>

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>13</sup>

Art. <sup>14</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>15</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Tabelle <sup>16</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>17</sup>
X	DE,A,1 471 216 (HARBISON-WALKER REFRACTORIES COMPANY) 28. November 1968 siehe Seite 4, Absatz 1; Ansprüche 1,3,7,9,13,17; Tabelle VII	1-3,8, 11,13
X	DD,A,299 465 (INSTITUT DER FEUERFEST-INDUSTRIE, MEISSEN) 23. April 1992 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1; Beispiel 2	8,13,15
X	DD,A,294 701 (ENERGIEWERKE SCHWARZE PUMPE AG) 10. Oktober 1991 siehe Anspruch 1	8,13

-/-

<sup>10</sup> Sonstige Kategorien von eingegebenen Veröffentlichungen<sup>18</sup>:

- <sup>11</sup>\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam angesehen ist
- <sup>12</sup>\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldezeitraum veröffentlicht worden ist
- <sup>13</sup>\* Veröffentlichung, die gedacht ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belagt werden soll oder die aus einem anderen Grunde angegeben ist (wie unpraktisch)
- <sup>14</sup>\* Veröffentlichung, die sich auf eine militärische Überwachung, eine Beobachtung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- <sup>15</sup>\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldezeitraum, aber nach dem beimpachten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- <sup>16</sup>\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldezeitraum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht konsolidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung ihrerwegen benötigtes Prinzip oder der ihr zugewandte Kategorie eingegeben ist
- <sup>17</sup>\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; Sie benannte Erfindung kann nicht als neu oder auf erheblicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Veröffentlichung für diese Fehlmaßen maßgebend ist
- <sup>18</sup>\* Veröffentlichung, die Mitglied zweiten Patentrechts ist

## IV. BESCHREIBUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

07. OKTOBER 1993

Abschlußdatum des Internationalen Recherchenberichts

20. 10. 93

Internationaler Recherchenbericht

EUROPAISCHES PATENTAMT

Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten

HAUCK H.N.

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)		
Art	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Bes. Anspruch Nr.
X,P	DD,A,301 604 (METALLURGIEOFENBAU GMBH MEISSEN) 15. April 1993 siehe Zusammenfassung; Anspruch 1 siehe Seite 2 -----	1-3,5,7, 8,11-13, 15

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 9302043  
SA 77748

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Orientierung und erfolgen ohne Gewähr.

07/10/93

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-1471216	28-11-68	Keine	
DD-A-299465		Keine	
DD-A-294701		Keine	
DD-A-301604		Keine	

EPO FORM P01

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Anschluss des Europäischen Patentamts, Nr.12/62